

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-73969

(43) 公開日 平成7年(1995)3月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/10				
C 0 9 K 11/06		Z 9159-4H		
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

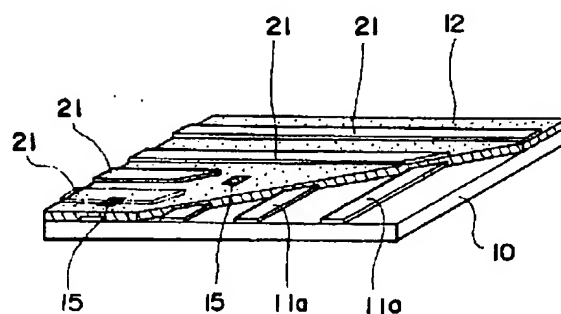
(21) 出願番号	特願平6-12108	(71) 出願人	000001443 カシオ計算機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目6番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)1月6日	(72) 発明者	金子 紀彦 東京都青梅市今井3丁目10番地6 カシオ 計算機株式会社青梅事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平5-185622	(72) 発明者	逢坂 哲彌 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大 学理工学部内
(32) 優先日	平5(1993)6月29日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 電界発光素子とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 比較的簡単な装置と手法とを採用し、しかも所望する箇所にのみ有機物発光層を形成し得る電界発光素子の製造方法とこれによって得られる電界発光素子を提供する。

【構成】 一方の面に透明電極11aを有する透明基板10と、透明基板10の透明電極11a側に設けられかつ透明基板10の所定位置を露出させる開口部(孔部)13を有した絶縁性マスクレジスト層12と、マスクレジスト層12の開口部内に電気化学法により形成される有機物発光層15と、有機物発光層15を覆って設けられた背面電極21とを有した電界発光素子。透明基板10の透明電極層11上に、透明電極層の所定位置を露出させて絶縁性マスクレジスト層12を形成し、次に電気化学法により透明電極層11の所定位置上に有機物発光層15を形成し、その後有機物発光層15を覆って背面電極21を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の面に透明電極を有する透明基板と、該透明基板の透明電極側に設けられかつ前記透明基板の所定位置を露出させる開口部を有した形状規制用の絶縁性マスクレジスト層と、該マスクレジスト層の前記開口部内に電気化学法により形成されてなる有機物発光層と、該有機物発光層を覆って設けられた背面電極とを有してなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 一方の面に透明電極層を有する透明基板の透明電極層上に、該透明電極層の所定位置を露出させて前記透明基板の透明電極層側に形状規制用の絶縁性マスクレジスト層を形成し、次に、電気化学法により前記透明電極層の所定位置の上に有機物発光層を形成し、その後、該有機物発光層を覆って背面電極を形成することを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項3】 一方の面に透明電極層を有する透明基板の透明電極層上に、該透明電極層の所定位置を露出させて前記透明基板の透明電極層側に絶縁性のマスクレジスト層を形成し、次に、該透明電極層を作用極として用い、有機物発光層を形成するための重合液中にて電解重合することにより前記透明電極層の所定位置の上に有機物発光層を形成し、その後、該有機物発光層を覆って背面電極を形成することを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項4】 一方の面にストライプ状に形成された複数列の透明電極を有する透明基板の透明電極上に、該透明電極の所定位置を露出させて前記透明基板の透明電極側に絶縁性のマスクレジスト層を形成し、次に、該透明電極を作用極として用い、有機物発光層を形成するための重合液中にて電解重合することにより前記透明電極の所定位置の上に有機物発光層を形成し、その後、該有機物発光層を覆って、前記透明電極と直交するストライプ状に形成された複数列の背面電極を形成することを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機物発光層を有する電界発光素子に係り、詳しくは所定位置にのみ有機物発光層を形成した電界発光素子とこの電界発光素子を得るための製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）と呼ばれる、有機物による電界発光素子としては、例えば図10に示すような構造のものが従来知られている。図10において符号1はガラス基板等の透明基板であり、この透明基板1の上にはITO等の透明電極膜2が設けられている。また、この透明電極膜2上には発光機能を有する有機物発光層3が設けられ、さらにこの有機物発光層3の上には金属電極4が設けられている。ところで、このような構造の電界発光素

子を作製するには、透明基板1上に必要に応じパターン形成をして透明電極膜2を形成し、その上に有機物発光層3を蒸着法や塗布法によって形成し、さらに金属電極4を蒸着法やスパッタ法によって形成するのが普通である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した電界発光素子の製造方法においては、特に有機物発光層を形成するに際して以下に述べる不都合がある。有機物発光層については通常蒸着法や塗布法によって作製するが、蒸着法で行う場合真空蒸着装置を用いる必要があり、しかも全面に均一な膜を形成する必要があることから大きなサイズの素子を作製するには非常に大規模な蒸着装置が必要になる。したがって、製造設備が大型化することからその設備費用が増大してコストアップを招いてしまい、また技術的にもきわめて困難性を有したものとなっている。さらに、蒸着法では有機物発光層を形成する材料を高温にして蒸発させることから、高温にした際分解してしまうような材料を用いることができず、使用する材料に大きな制限が加えられてしまう。

【0004】また、塗布法で行う場合材料を溶媒に溶解する必要があるが、一般にポリマー系の発光層材料は溶媒に不溶あるいは難溶のものが多く、やはり使用する材料に大きな制限が加えられてしまう。さらに、塗布法では広い面に薄く、均一に、しかも欠陥のない膜を作製するのは技術的にきわめて困難であり、したがって比較的狭い面にしか適用し得ない。また、このような蒸着法や塗布法にあっては、いずれも基本的には透明基板の全面に亘って透明電極膜上に一度に膜を形成する必要があるが、塗布法で述べたごとく全面に亘って均一でしかも欠陥のない膜を形成するのはきわめて困難であった。さらに、透明基板の全面に亘って有機物発光層を形成するのでは、本来必要のない部分、例えば透明電極膜をパターン化した場合の非パターン部分の上にも有機物発光層を形成してしまうこととなり、非パターン部分の上の発光層が無駄となってしまい、加えて単に不必要だけでなく漏れ電流の影響等により不都合が生じてしまう場合には、該当する箇所を何らかの手段で除去しなくてはならないといった問題がある。

【0005】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、比較的簡単な装置と手法とを採用し、しかも所望する箇所にのみ有機物発光層を形成し得る電界発光素子の製造方法とこれによって得られる電界発光素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1記載の電界発光素子では、一方の面に透明電極を有する透明基板と、該透明基板の透明電極側に設けられかつ前記透明基板の所定位置を露出させる開口部を有した形状規制用の絶縁性マスクレジスト層と、該マスクレジスト

層の前記開口部内に電気化学法により形成されてなる有機物発光層と、該有機物発光層を覆って設けられた背面電極とを有してなることを前記課題の解決手段とした。請求項2記載の電界発光素子の製造方法では、一方の面に透明電極層を有する透明基板の透明電極層上に、該透明電極層の所定位置を露出させて前記透明基板の透明電極層側に形状規制用の絶縁性マスキング層を形成し、次に、電気化学法により前記透明電極層の所定位置の上に有機物発光層を形成し、その後、該有機物発光層を覆って背面電極を形成することを前記課題の解決手段とした。

【0007】請求項3記載の電界発光素子の製造方法では、一方の面に透明電極層を有する透明基板の透明電極層上に、該透明電極層の所定位置を露出させて前記透明基板の透明電極層側に絶縁性のマスキング層を形成し、次に、該透明電極層を作用極として用い、有機物発光層を形成するための重合液の中に電解重合することにより前記透明電極層の所定位置の上に有機物発光層を形成し、その後、該有機物発光層を覆って背面電極を形成することを前記課題の解決手段とした。請求項4記載の電界発光素子の製造方法では、一方の面にストライプ状に形成された複数列の透明電極を有する透明基板の透明電極層上に、該透明電極の所定位置を露出させて前記透明基板の透明電極側に絶縁性のマスキング層を形成し、次に、該透明電極を作用極として用い、有機物発光層を形成するための重合液の中に電解重合することにより前記透明電極の所定位置の上に有機物発光層を形成し、その後、該有機物発光層を覆って、前記透明電極と直交するストライプ状に形成された複数列の背面電極を形成することを前記課題の解決手段とした。

【0008】以下、本発明の製造方法を詳しく説明する。なお、ここでは、本発明の製造方法をマトリックス表示パネルに用いられる電界発光素子の製造方法に適用した例について述べる。まず、図1に示すように透明基板10を用意し、この透明基板10の一方の面上に蒸着法やスパッタ法等によってITO等の材料からなる透明電極膜11を形成する。ここで、透明基板10としてはガラス、プラスチック等の材料からなるものが用いられる。次に、得られた透明電極膜11をフォトリソグラフィーによって図2に示すようなストライプ状にパターン形成し、透明電極11a…を得る。

【0009】次いで、透明基板10の透明電極11a…を形成した側に、印刷法、塗布法（スピンコート法、ロールコート法）、ラミネート法等によって図3に示すように絶縁性のマスキング層12を形成する。さらに、フォトリソグラフィーによって図4に示すように、透明電極11a…の所定位置が露出するよう透明電極11a…上に所定間隔をあけて孔部（開口部）13…を形成する。また、これと同時に、透明基板10の一端部のマスキング層12を除去し、電極取出部14（図5

参照）を形成する。次いで、図5に示すように透明電極11a…を作用極として用い、有機物発光層を形成するための重合液の中に電解重合することにより、図6に示すように孔部13…内にそれぞれ有機物発光層15を形成する。

【0010】電解重合は、図5に示したように重合液16を満たした重合槽17内で行う。重合液16は、有機物発光層15を形成するためのもので、水、プロピレンカーボネイト、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、スルホラン等の溶媒に導電性高分子材料を形成するためのモノマと、色素及び電解質とを溶解してなるものである。モノマとして具体的には、3-n-ヘキシルチオフェン等のアルキルチオフェン、フェニレンビニレン、チエニレンビニレン、ピロール、アニリン、フルオレン等の導電性高分子材料及びその誘導体の一種または複数種が用いられ、色素としてはクマリン系、ペリレン系、オキサゾール系、オキサジン系、ナフタレン系、キノロン系等の蛍光色素及びその誘導体、さらにはカチオン系、アニオン系の色素の一種または複数種が用いられ、また電解質としては適宜な塩、酸、塩基の一種あるいは複数種が用いられる。

【0011】そして、このような重合液16の中に電解重合を行うには、まず孔部13…を形成した透明基板10を、その電極取出部14に露出した透明電極11a…を電源18に接続して重合液16中に浸漬し、さらに電源18に接続した対極19、参照極20を重合液16中にそれぞれ浸漬する。なお、電極取出部14については重合液16中に浸漬しないようにするのはもちろんである。次いで、電源18をオンして透明基板10の作用極として機能する透明電極11a…と対極19間に所定の電圧を印加することにより、孔部13…内の透明電極11a…上にそれぞれ重合膜を析出し、図6に示すように有機物発光層15…を形成する。

【0012】そして、このように有機物発光層15を形成した後、重合液16から透明基板10を取り出して洗浄・乾燥を行い、さらに図7に示すように透明電極11a…と直交し、かつ有機物発光層15…を覆うようにしてストライプ状の金属電極（背面電極）21…を形成することにより、電界発光素子を得る。金属電極21…の形成については、蒸着法、スパッタ法等によって金属層を形成した後、エッチングにより一部を除去してストライプ状にするといった手法が採られる。ここで、金属層を形成する金属材料としては、In、Mg、Ca等の仕事関数の低い、すなわち電子注入性の高い金属が好適に用いられる。このような金属を背面電極とすることにより、各電極（透明電極11a…、金属電極21…）からのキャリア（ホール、電子）の注入および有機物発光層15…内の再結合が効率よく行われ、結果として得られた電界発光素子は発光性能の高いものとなる。

【0013】なお、前記例では本発明の方法をマトリッ

クス表示パネルに用いられる電界発光素子の製造方法に適用したが、本発明はこれに限定されることなく、例えば薄型バックライトとして用いられる発光素子の製造方法にも適用可能であり、その場合には透明電極、金属電極のいずれか一方あるいは両方をストライプ状でなく単に面状に形成するといった手法を採ればよい。

【0014】また、前記例では有機物発光層の形成において電気化学法として電解重合法を採用したが、本発明はこれに限定されることなく、他の電気化学法、例えば電解合成法や電着塗装法、電気泳動法等の手法を採用することもできる。さらに、前記例では有機物発光層を一層とする構造の発光素子の製造方法を説明したが、例えば図8に示すように正孔輸送層22と電子輸送層23とから有機物発光層が形成される、いわゆるシングルヘテロ構造（正孔輸送層あるいは電子輸送層のいずれか一方を発光層とする）の発光素子の製造方法にも適用でき、さらに図9に示すように正孔輸送層24と発光層25と電子輸送層26とから有機物発光層が形成される、いわゆるダブルヘテロ構造の発光素子の製造方法にも適用できる。

【0015】

【作用】請求項1記載の電界発光素子によれば、有機物発光層が電気化学法により形成されたものであるから、その形成に際して例えば蒸着法を採用した場合のように大型の製造設備が必要となることなく、比較的簡易な装置によりその形成が可能になる。請求項2記載の電界発光素子の製造方法によれば、透明電極層の所定位置を露出させてマスクレジスト層を形成し、この露出させた箇所に有機物発光層を形成するようにしたことから、無駄なく、所望する箇所にのみ有機物発光層が形成される。

【0016】請求項3記載の電界発光素子の製造方法によれば、有機物発光層の作製を電解重合法によって行うことから、比較的簡易な装置の使用により有機物発光層の作製が可能になる。請求項4記載の電界発光素子の製造方法によれば、透明電極、背面電極をストライプ状に形成してその交点となる部分に有機物発光層を形成したことから、これら交点となる部分を例えば等間隔にすることによってドット表示用の発光素子の製造が可能になる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。シート抵抗 $60\Omega/\text{cm}^2$ のITOからなる透明電極膜が設けられたガラス基板（寸法： $15\text{mm}\times 75\text{mm}$ 、厚さ 0.7mm ）[ジオマテック社製]を用意し、その透明電極膜をフォトリソグラフィ法によりストライプ状にパターン形成して透明電極を形成した。次に、図3、図4に示したごとくマスクレジスト層を形成し、さらに透明電極が露出するようにして電極取出部と直径 1mm の円形の孔部とをフォトリソグラフィ法によりそれぞれ所定位置に形成した。そして、得られた

透明基板を、イソプロパノールと水とを容量比で1:1に混合調製した混合液中で15分間超音波洗浄し、さらにアセトン中に浸漬して洗浄した後、デシケータ中にて真空乾燥を行った。

【0018】またこれとは別に、モノマとして3-n-ヘキシルチオフェンを 0.1mol/l 、支持塩として過塩素酸ナトリウムを 0.1mol/l の濃度となるようそれぞれ定量溶解した炭酸プロピレン溶液 10ml を用意し、これをガラス製容器に入れた。そして、このガラス製容器に対極として白金電極を入れ、さらに参照極として塩橋を介してAg/AgCl電極を接続して電解重合用セルとした。そしてさらに、先に用意した透明基板をその電極取出部が残るようにして重合液中に浸漬し、電極取付部に露出した透明電極、前記対極、参照極をそれぞれポテンショスタット（コントロール電源）、クーロンメータ（電気量測定機）に接続した。なお、ポテンショスタットとしては北斗電工社製のHA-501Gを、クーロンメータとしては同じく北斗電工社製のHF-203Dをそれぞれ用いた。

【0019】次に、この状態でAg/AgCl参照極に対して 1.45V の電圧を透明基板の透明電極に印加し、電気量 $4.5\text{mC}/\text{cm}^2$ の電流を流すことによって透明基板の孔部内に厚さ約 $0.2\mu\text{m}$ のポリ(3-n-ヘキシルチオフェン) [有機物発光層]を形成した。次いで、前記配線の状態のままで、Ag/AgCl参照極に対して -0.5V の電圧を透明基板の透明電極に10分間印加し、前記ポリ(3-n-ヘキシルチオフェン)膜中のアニオンの脱ドーピングを行った。そして、この透明基板を重合液中から取り出してエタノール中で十分洗浄し、さらにデシケータ中にて真空乾燥を行った。

【0020】次いで、この透明基板に、その電極取出部を覆ってアルミ箔のマスクを設け、さらにこれを市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。また、これとは別に、モリブデン製抵抗加熱ボートにインジウムを 3g 入れてこれを真空蒸着装置に取り付けた。そして、真空蒸着装置の真空槽を $2\times 10^{-5}\text{torr}$ まで減圧し、前記加熱ボードに通電してインジウムを蒸発させ、透明基板のポリ(3-n-ヘキシルチオフェン)膜上、及びマスクレジスト層上にインジウム膜を蒸着してこれを対向電極（背面電極）とし、本発明による電界発光素子を得た。

【0021】得られた発光素子を用い、そのITO電極を正極、インジウム膜からなる対向電極を負極として直流 25V を印加したところ、電流密度 $35\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、橙色の発光が認められた。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように本発明における請求項1記載の電界発光素子は、有機物発光層が電気化学法により形成されたものであるから、その形成に際して例えば蒸着法を採用した場合のように大型の製造設備が必

7

要となることなく、比較的簡易な装置によりその形成が可能になり、したがって製造コストが従来に比べ安価なものとなる。また、マスクレジスト層によって区画された開口部内には有機物発光層が形成されていることから、該発光層形成面が比較的小面積となり、したがって大面積の発光層の場合に比べ発光層（膜）が均一でかつ欠陥のないものとなる。請求項2記載の電界発光素子の製造方法は、透明電極層の所定位置を露出させてマスクレジスト層を形成し、この露出させた箇所に有機物発光層を形成するものであるから、無駄なく、所望する箇所にのみ有機物発光層を形成することができ、これによって製造コストの低減化を図ることができる。

【0023】請求項3記載の電界発光素子の製造方法は、有機物発光層の作製を電解重合法によって行うようにしたものであるから、比較的簡易な装置を使用することによって有機物発光層を作製することができ、したがって製造コストの低減化を図ることができる。また、重合液の配合を変えることにより、所望する色を発光する有機物発光層を容易に形成することができる。さらに、マスクレジスト層を用いて透明電極層の所定位置の上にのみ有機物発光層を形成するようにしたことから、無駄なく、所望する箇所にのみ有機物発光層を形成でき、これによって一層製造コストの低減化を図ることができるとともに、マスクレジスト層によって区画される所定位置にのみ有機物発光層を形成することから、該発光層形成面が比較的小面積となり、したがって大面積の発光層を形成する場合に比べ発光層（膜）を均一にかつ欠陥のないように形成するのが容易になる。請求項4記載の電界発光素子の製造方法は、透明電極、背面電極をストライプ状に形成してその交点となる部分に有機物発光層を形成したものであるから、これら交点となる部分を例え

8

ば等間隔にすることにより、得られる発光素子をドット表示用のものにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を説明するための図であって、透明基板上に透明電極層が設けられている状態を示す斜視図。

【図2】透明電極層からストライプ状の透明電極を形成した状態を示す斜視図。

【図3】マスクレジスト層を形成した状態を示す一部破断斜視図。

【図4】マスクレジスト層に孔部を形成した状態を示す一部破断斜視図。

【図5】電解重合装置の概略構成図。

【図6】孔部内に有機物発光層を形成した状態を示す一部破断斜視図。

【図7】金属電極を形成した状態を示す一部破断斜視図。

【図8】本発明方法が適用される発光素子の変形例を示す側断面図。

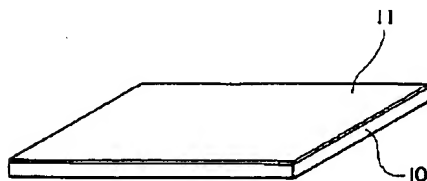
【図9】本発明方法が適用される発光素子の別の変形例を示す側断面図。

【図10】従来の電解発光素子の一例を示す側断面図。

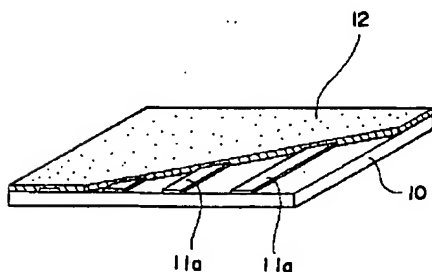
【符号の説明】

- 10 透明基板
- 11 透明電極膜
- 11a 透明電極
- 12 マスクレジスト層
- 13 孔部（開口部）
- 15 有機物発光層
- 16 重合液
- 21 金属電極（背面電極）

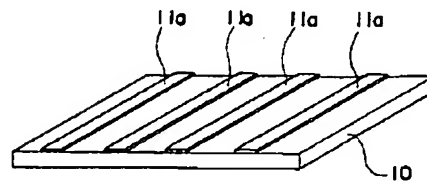
【図1】



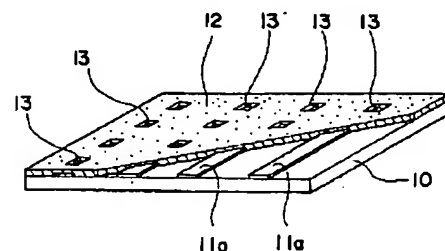
【図3】



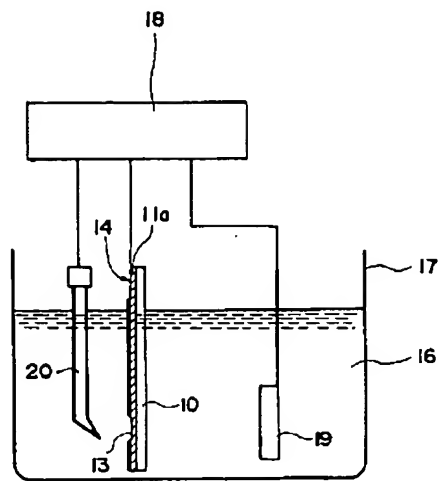
【図2】



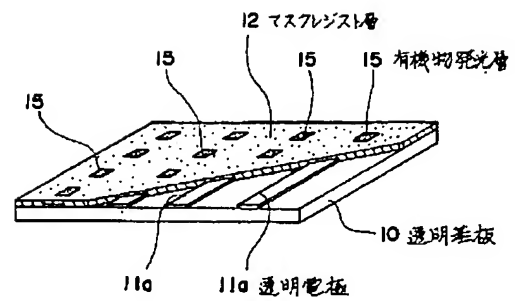
【図4】



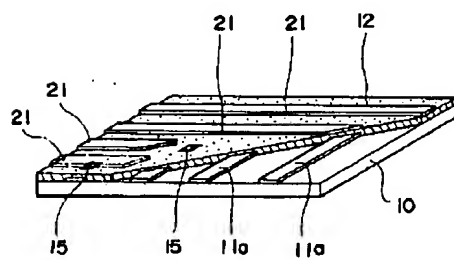
【図5】



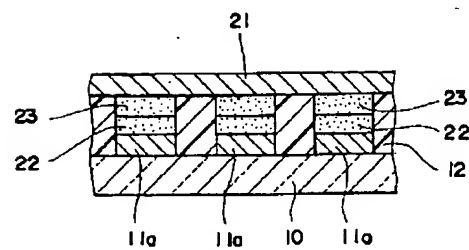
【図6】



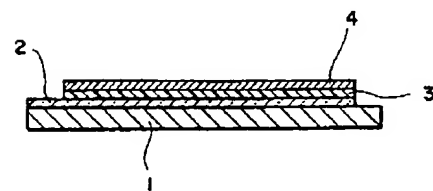
【図7】



【図8】



【図10】



【図9】

